



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 25 181 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 03 C 5/44
G 03 C 7/42

⑳ Aktenzeichen: 198 25 181.5
㉔ Anmeldetag: 5. 6. 98
㉕ Offenlegungstag: 9. 12. 99

DE 198 25 181 A 1

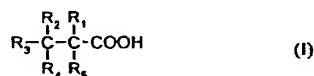
㉗ Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

㉘ Erfinder:
Fögel, Thomas, 56587 Straßenhaus, DE; Göhmann,
Jürgen, 40789 Monheim, DE; Klaunzer, Norman,
Dr., 51373 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

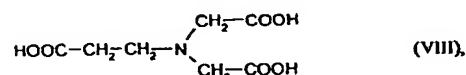
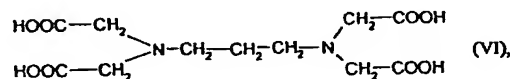
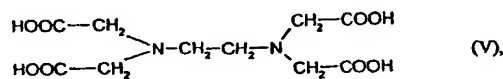
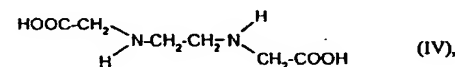
⑤4 Verfahren zur Verarbeitung fotografischen Silberhalogenidmaterials

⑤7 Ein Verfahren für die Verarbeitung belichteter fotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wenigstens den Schritten Farbentwicklung, Stoppen, Bleichen und Fixieren unter Verwendung eines Bleichbades mit Wasserstoffperoxid als Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Stoppbad als Puffersubstanz mindestens eine Carbonsäure der Formel I bis VIII



worin

R₁ bis R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -OH, -COOM, -SO₃M, -PO(OM)₂, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aminorest oder einen heterocyclischen Rest und M Wasserstoff oder ein Alkaliatom bedeuten und wobei im Molekül mindestens eine weitere Säuregruppe enthalten ist,



und mindestens eine Substanz, die die Entwicklung unterbricht, enthält, zeichnet sich durch eine verbesserte Bleichwirkung und die Verwendung eines umweltfreundlichen Bleichbades aus.

DE 198 25 181 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien unter Verwendung eines umweltfreundlichen Bleichbades.

Bei der Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien ist es erforderlich, das bei der Entwicklung entstandene Silber zu bleichen, das heißt, zu Silberionen zu oxidieren, die zusammen mit unbelichtetem Silberhalogenid mittels eines Silberhalogenidlösungsmittels, z. B. eines Thiosulfats, aus dem Material herausgelöst werden (Fixierstufe).

Gute Bleichmittel sollen folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Sie sollen das belichtete und entwickelte Material schnell und vollständig bleichen.
2. Sie sollen keine Schleierbildung im fotografischen Material verursachen.
3. Sie sollen zu einer quantitativen Bildung der Farbstoffe führen.
4. Sie sollen biologisch abbaubar sein.
5. Sie sollen Silberionen nicht komplexierend lösen.
6. Sie sollen vorzugsweise auch in Abwesenheit von Ammoniumionen ausreichende Bleichwirkung besitzen.

Als Bleichmittel werden üblicherweise die Eisen(III)-Komplexverbindungen von Aminopolycarbonsäuren verwendet, beispielsweise der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDTPA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA). Keine dieser Substanzen erfüllt alle genannten Anforderungen.

Schon seit einiger Zeit wird versucht, ohne teure und die Umwelt belastende Schwermetallkomplexe eine effiziente Bleichung von Silberhalogenidmaterialien zu erzielen.

Neben Peroxiden, Peroxoboraten, Peroxocarbonaten und Peroxycarbonsäuren, die jedoch aufgrund des geringen aktiven Peroxid-Gehaltes und der daraus resultierenden hohen Salzbelastung des Bleichbades besonders Silberbromid-Materialien nur schlecht bleichen, wurden auch schon Peroxodisulfate als Bleichmittel eingesetzt (US-A-2 810 648, US-A-5 460 924).

Bleichbäder mit Peroxodisulfat benötigen eine kinetische Aktivierung durch redoxaktive Komponenten, die sich, um die Stabilität des Bleichbades zu gewährleisten, meist in einem besonderen Vorbad befinden. Durch das hohe Standard-Redoxpotential von Peroxodisulfat ($E_0 = 2,01 \text{ V}$) kommt es in allen Bleichbädern, die Peroxodisulfat enthalten, zur Oxidation von großen Mengen Halogenid. Das auf diese Weise entstehende Chlor oder Brom wird entweder frei oder bildet Chlor- oder Brom-organische Verbindungen. Dies führt in jedem Fall zu erheblichen Beeinträchtigungen beim Umgang mit diesen Bädern.

Mit Erfolg wird auch Wasserstoffperoxid als Bleichmittel eingesetzt (EP-A-428 101, WO 92/07 300, WO 93/11 459, EP-A-729 065). Ein frisches H_2O_2 -Bleichbad zeigt weder die kinetische Hemmung eines Peroxodisulfat-Bleichbades, noch besitzt es das notwendige Potential zur Oxidation von Chlorid oder Bromid. Bei überwiegend aus Silberchlorid bestehenden fotografischen Aufzeichnungsmaterialien mit niedrigem Silbergehalt ergeben die bekannten Bleichbäder anfangs auch eine akzeptable Bleichwirkung. Wird ein H_2O_2 -Bleichbad jedoch durch aus dem Entwicklerbad eingeschleppte oder aus dem Material diffundierende Substanzen verunreinigt, so geht die Bleichwirkung teilweise verloren. Dies kann auch durch ein vorgeschaltetes herkömmliches Stopppad nicht verhindert werden. Als Ursache hierfür wird eine kinetische Hemmung der Silberoxidation durch am Silberkorn adsorbierte Substanzen angenommen (Research Disclosure 116 (1973), EP-A-747 764).

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Bleichmittel in Kombination mit verschiedenen Verbindungen wurde bereits beschrieben.

US-A-4 301 236 offenbart ein Bleichbad, das neben Wasserstoffperoxid eine Metall-Komplexverbindung und eine aromatische Sulfonsäure enthält. Die Sulfonsäure soll Wasserstoffperoxid stabilisieren. Eine Beeinflussung der Bleichwirkung wird nicht beobachtet.

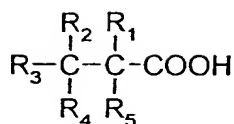
EP-A-678 783 und EP-A-679 945 beschreiben Bleichbäder, die Wasserstoffperoxid und eine Sulfonsäure enthalten. Der Sulfonsäure-Zusatz soll eine Blasenbildung (Blistering) beim fotografischen Material während der Verarbeitung verhindern. Über eine Verbesserung der Bleichwirkung wird ebenfalls berichtet. Die ebenfalls beschriebenen Verarbeitungsverfahren offenbaren die Möglichkeit zwischen den Schritten Farbentwicklung und Bleichen ein zusätzliches Bad, beispielsweise ein Stopppad, einzufügen. Als Stoppbäder werden verdünnte Lösungen von Schwefelsäure oder Essigsäure verwendet.

Die immer noch schlechte Bleichwirkung von H_2O_2 -Bleichbädern des Standes der Technik im Gebrauchszustand und die unzureichende Bleichung von überwiegend aus Silberbromid bestehenden fotografischen Materialien mit hohem Silbergehalt haben bisher verhindert, daß sich diese ökologisch sinnvollen Bleichbäder gegenüber den großen Mengen Schwermetallkomplexe enthaltenden Bleichbädern durchsetzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, die Bereitstellung eines Verfahrens, das es ermöglicht, auch schwer zu bleichende fotografische Materialien mit hohem Silbergehalt im kontinuierlichen Betrieb zu verarbeiten.

Während die Verwendung eines herkömmlichen sauren Stoppbades im Standard-Entwicklungsprozeß die Aktivität der eingeschleppten Entwicklersubstanz in einem Bleichbad mit einer Eisen(III)-Komplexverbindung als Bleichmittel vollständig unterbricht, erreicht ein herkömmliches saures Stopppad dieses Ziel in einem Verarbeitungsverfahren mit einem H_2O_2 -Bleichbad nicht. Dieser Nachteil kann auch durch eine längere Verweilzeit des fotografischen Materials im Stopppad oder durch einen zusätzlichen Wässerungsschritt nicht beseitigt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren für die Verarbeitung belichteter fotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wenigstens den Schritten Farbentwicklung, Stoppen, Bleichen und Fixieren unter Verwendung eines Bleichbades mit Wasserstoffperoxid als Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Stopppad als Puffersubstanz mindestens eine Carbonsäure der Formel I bis VIII



(I)

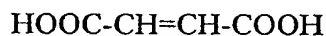
worin

R₁ bis R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -OH, -COOM, -SO₃M, -PO(OM)₂, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aminorest oder einen heterocyclischen Rest und

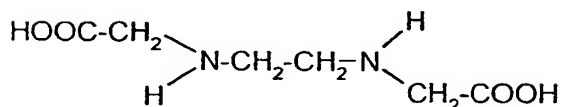
M Wasserstoff oder ein Alkaliatom bedeuten und wobei im Molekül mindestens eine weitere Säuregruppe enthalten ist,



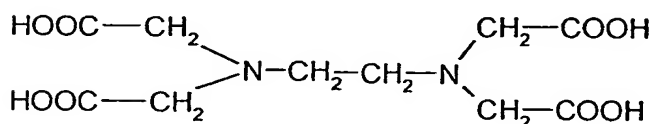
(II),



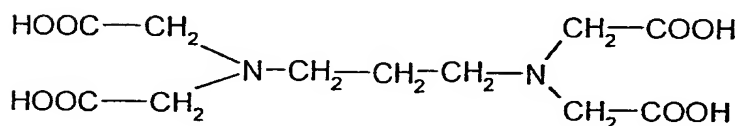
(III),



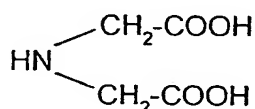
(IV),



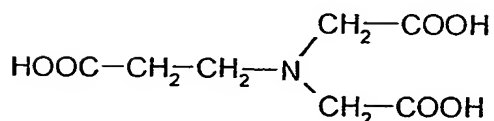
(V),



(VI),



(VII),

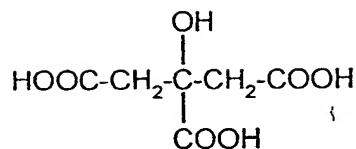


(VIII),

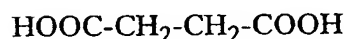
und mindestens eine Substanz, die die Entwicklung unterbricht, enthält.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen der Formel I sind im folgenden angegeben:

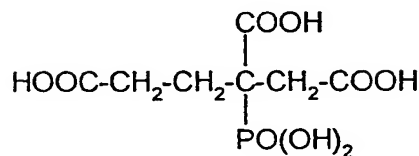
I-1



I-2



I-3



Beispiele für Verbindungen, die die Entwicklung unterbrechen sind Sulfite, Bromide, Iodide und Benzotriazole. Besonders bevorzugt sind Alkalisulfite, Bromide und Iodide.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der pH-Wert des Stoppbades kleiner als 6.

Üblicherweise werden die Puffersubstanzen der Formeln I bis VIII in einer Konzentration von 100 bis 2000 mmol/l im Stoppbad verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Stoppbad die Puffersubstanzen in einer Menge von 300 bis 1000 mmol/l.

Die Substanzen, die die Entwicklung unterbrechen werden üblicherweise in einer Konzentration von 0,01 bis 200 mmol/l im Stoppbad verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Stoppbad diese Substanzen in einer Menge von 0,1 bis 100 mmol/l.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Verarbeitung von farbfotografischen Silberhalogenid-aufzeichnungsmaterialien, die auf einem reflektierenden oder transparenten Träger (z. B. beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier oder Cellulosetriacetatfilm) wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens eine grünempfindliche und wenigstens eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, denen in der angegebenen Reihenfolge wenigstens ein Gelbkuppler, wenigstens ein Purpurkuppler und wenigstens ein Blaugrünkuppler zugeordnet sind, enthalten.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 98 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Weitere Einzelheiten zu den üblichen Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37 254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37 038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Das Verarbeitungsverfahren läßt sich unter ständigem Regenerieren der einzelnen Verarbeitungsbäder kontinuierlich ausführen.

Beispiel 1 (Verarbeitung von CN-Papier)

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schicht 1: (Substratschicht)

0,10 g Gelatine

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)

blausensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,9 µm) aus 0,50 g AgNO₃, mit

0,70 mg Blausensibilisator BS-1

0,30 mg Stabilisator ST-1

1,25 g Gelatine

0,55 g Gelbkuppler Y-1

0,10 g Bildstabilisator BST-1
0,50 g Ölbildner OF-1

Schicht 3: (Zwischenschicht)

1,10 g Gelatine
0,60 g EOP-Fänger EF-1
0,06 g EOP-Fänger EF-2
0,12 g Trikresylphosphat (TKP)

5

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)

10

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,47 µm) aus 0,40 g AgNO₃, mit
0,70 mg Grünsensibilisator GS-1
0,50 mg Stabilisator ST-2
0,77 g Gelatine
0,41 g Purpurkuppler M-1
0,06 g Bildstabilisator BST-2
0,12 g EOP-Fänger EF-2
0,34 g Dibutylphthalat (DBP)

15

20

Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

0,95 g Gelatine
0,50 g UV-Absorber UV-1
0,03 g EOP-Fänger EF-1
0,03 g EOP-Fänger EF-2
0,15 g Ölbildner OF-20,15 g TKP

25

30

Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,30 g AgNO₃, mit
0,03 mg Rotsensibilisator RS-1
0,60 mg Stabilisator ST-3
1,00 g Gelatine
0,46 g Blaugrünkuppler C-1
0,46 g TKP

35

40

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

0,30 g Gelatine
0,20 g UV-Absorber UV-1
0,10 g Ölbildner OF-3

45

Schicht 8: (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine
0,05 g Weißtöner WT-1
0,07 g Beize (Polyvinylpyrrolidon)
1,20 mg Silikonöl
2,50 mg Abstandhalter (Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 µm)
0,30 g Härtungsmittel H-1

50

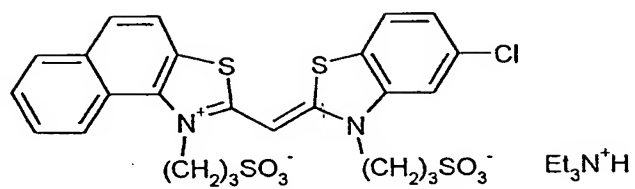
55

In Schichtaufbau 1 verwendete Verbindungen:

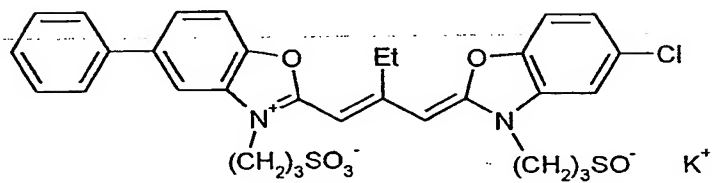
60

65

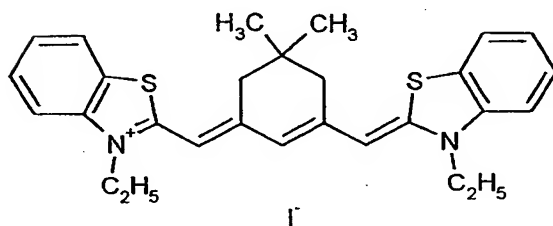
BS-1



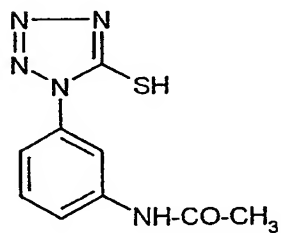
GS-1



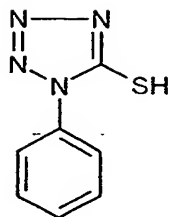
RS-1



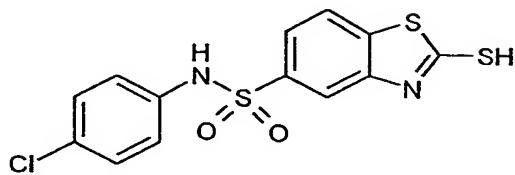
ST-1



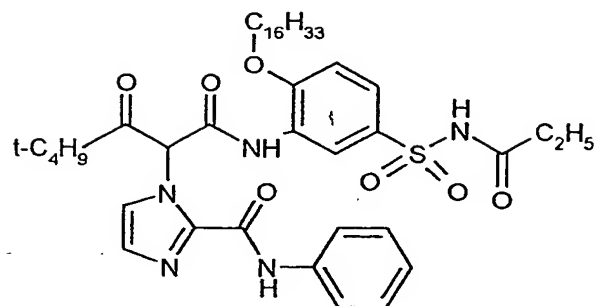
ST-2



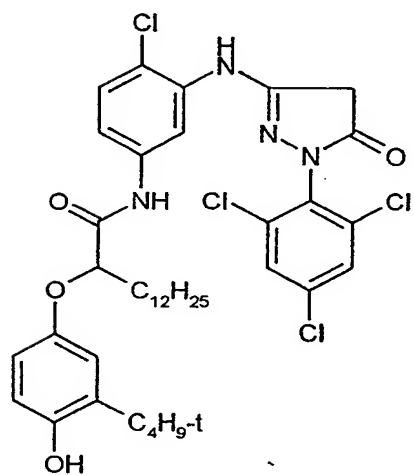
ST-3



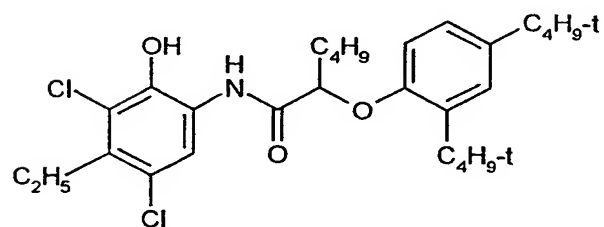
Y-1



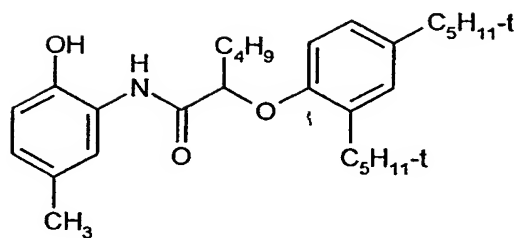
M-1



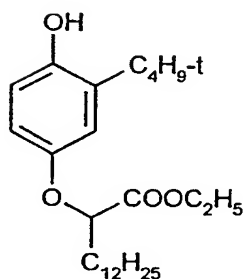
C-1



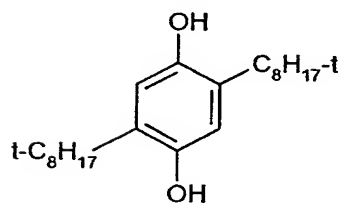
BST-1



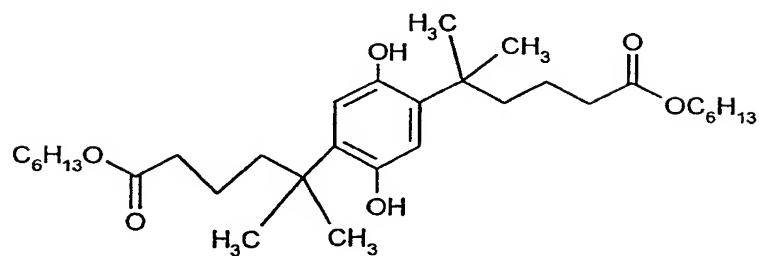
BST-2



EF-1



EF-2

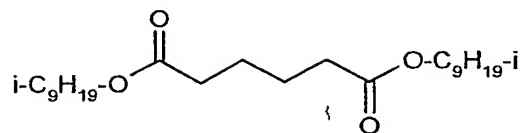


OF-1

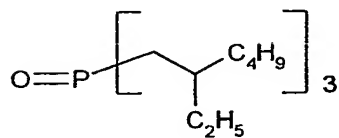
Polyester aus $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$,
 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{i}$

$\eta(20^\circ\text{C}): 4000-5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
 $n_D(20^\circ\text{C}): 1,464-1,467$

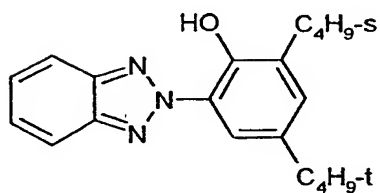
OF-2



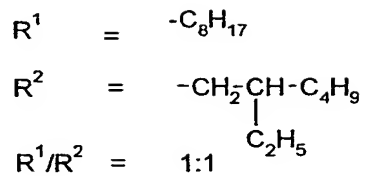
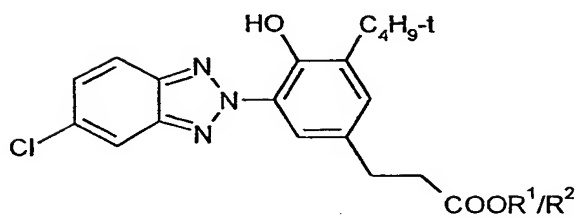
OF-3



UV-1

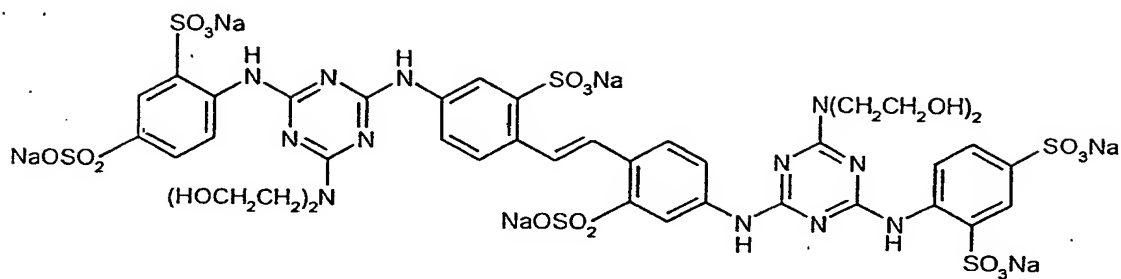


und

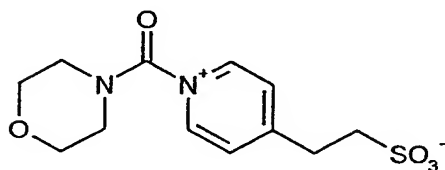


im Gew.-Verhältnis 90:10

WT-1



H-1



Das farbfotografische Material wurde getrocknet, in einem Sensitometer durch einen Stufenkeil bildmäßig belichtet und unter folgenden Bedingungen verarbeitet:

Bad	Temperatur	Zeit	Regenerierquote
Entwickler	37°C	33 s	60 ml/m ²
Stoppen	30°C	siehe Tabelle 1	300 ml/m ²
Bleichen	37°C	33 s	200 ml/m ²
Fixieren	37°C	33 s	120 ml/m ²
Stabilisieren	37°C	60 s	120 ml/m ²

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Farbentwicklerbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Diethylentriaminpentaessigsäure	10 mmol
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 mmol
N,N-Diethylhydroxylamin	35 mmol
CD-3	13,7 mmol
Kaliumchlorid	43 mmol
Kaliumcarbonat	160 mmol
Weißtöner (4,4'-Diaminostilbensulfonsäure-Derivat)	1 mmol
pH-Wert	10,3

Stopfbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Verbindung I-3	300 mmol
Natriumsulfit	100 mmol
Kaliumbromid	5 mmol

Hydroxyethandiphosphonsäure
pH-Wert

20 mmol
10,3

Bleichbad (Rezept für 1 l)

5

Wasser	800 ml
Diethylentriaminpentaessigsäure	1 mmol
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,1 mmol
Natriumdihydrogenphosphat	30 mmol
Natriumchlorid	15 mmol
Wasserstoffperoxid	300 mmol
pH-Wert	4

15

Fixierbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Ammoniumthiosulfat	250 mmol
Natriumsulfit	200 mmol
Natriumhydrogenphosphat	400 mmol
Ethylendiamintetraessigsäure	1,5 mmol
pH-Wert	7

25

Stabilisierbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 mmol
Natriumbenzoat	5 mmol
Essigsäure	150 mmol
Ethylendiamintetraessigsäure	2 mmol
pH-Wert	5

35

Nach der Verarbeitung wurde die minimale optische Dichte $D_{\min b}$ des fotografischen Materials mit einem Densitometer bestimmt.

Als Vergleich dienen eine Wässerung (30°C, pH 7, Regenerierquote: 300 ml/m²) oder in konventionelles Stopppad anstelle des erfindungsgemäßen Stoppbades.

40

Konventionelles Stopppad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Essigsäure	525 mmol
Hydroxyethandiphosphonsäure	200 mmol
Ethylendiamintetraessigsäure	2 mmol
pH-Wert	3,4

Mit dem erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren läßt sich eine erhebliche Verringerung der Verarbeitungszeit bei guter Bleichung und verbesserten D_{\min} -Werten erzielen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

55

60

65

Tabelle 1

Verarbeitungsverfahren	Zeit [s]	D _{min} gb	Vergleich/Erfindung
Wässerung	400	0,142	Vergleich
Wässerung	60	0,157	Vergleich
konventionelles Stoppbad	400	0,139	Vergleich
konventionelles Stoppbad	60	0,145	Vergleich
erfindungsgemäßes Stoppbad	180	0,120	Erfindung
erfindungsgemäßes Stoppbad	120	0,123	Erfindung
erfindungsgemäßes Stoppbad	60	0,125	Erfindung

Beispiel 2 (Verarbeitung von CN-Papier)

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial aus Beispiel 1 wurde getrocknet, in einem Sensitometer durch einen Stufenkeil bildmäßig belichtet und wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Zur Verarbeitung wurde das Farbentwicklerbad, Bleichbad, Fixierbad und Stabilisierbad aus Beispiel 1 verwendet. Das Stoppbad hatte die folgende Zusammensetzung:

Stoppbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Verbindung I-3	350 mmol
Kaliumbromid	50 mmol
Hydroxyethandiphosphonsäure	20 mmol
pH-Wert	4

Als Vergleich dienen eine Wässerung (30°C, pH 7, Regenerierquote: 300 ml/m²) oder das konventionelle Stoppbad aus Beispiel 1 anstelle des erfindungsgemäßen Stoppbades.

Mit dem erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren läßt sich eine erhebliche Verringerung der Verarbeitungszeit bei guter Bleichung und verbesserten D_{min}-Werten erzielen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Verarbeitungsverfahren	Zeit [s]	D _{min} gb	Vergleich/Erfindung
Wässerung	400	0,142	Vergleich
Wässerung	60	0,157	Vergleich
konventionelles Stoppbad	400	0,139	Vergleich
konventionelles Stoppbad	60	0,145	Vergleich
erfindungsgemäßes Stoppbad	180	0,122	Erfindung
erfindungsgemäßes Stoppbad	120	0,124	Erfindung
erfindungsgemäßes Stoppbad	60	0,125	Erfindung

Beispiel 3 (Verarbeitung von CN-Film)

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben; die Silberhalogenide werden mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pro mol AgNO₃ stabilisiert.

DE 198 25 181 A 1

1. Schicht (Antihalo-Schicht)

- 0,3 g schwarzes kolloidales Silber
- 1,2 g Gelatine
- 5 0,3 g UV-Absorber UV-1
- 0,2 g EOP (Entwickleroxidationsprodukt)-Fänger SC-1
- 0,02 g Trikresylphosphat (TKP)

2. Schicht (niedrig-roteempfindliche Schicht)

- 10 0,7 g AgNO₃ einer spektral rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 4 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,42 µm
- 1 g Gelatine
- 0,35 g farbloser Kuppler C-1
- 0,05 g farbiger Kuppler RC-1
- 15 0,03 g farbiger Kuppler YC-1
- 0,36 g TKP

3. Schicht (mittel-roteempfindliche Schicht)

- 20 0,8 g AgNO₃ einer spektral rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 5 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,53 µm
- 0,6 g Gelatine
- 0,15 g farbloser Kuppler C-2
- 0,03 g farbiger Kuppler RC-1
- 0,02 g DIR-Kuppler D-1
- 25 0,18 g TKP

4. Schicht (hoch-roteempfindliche Schicht)

- 1 g AgNO₃ einer spektral rotsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,85 µm
- 30 1 g Gelatine
- 0,1 g farbloser Kuppler C2
- 0,005 g DIR-Kuppler D-2
- 0,11 g TKP

5. Schicht (Zwischenschicht)

- 0,8 g Gelatine
- 0,07 g EOP-Fänger SC-2
- 0,06 g Aluminiumsalz der Aurintricarbonsäure

6. Schicht (niedrig-grünempfindliche Schicht)

- 0,7 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 4 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,35 µm
- 0,8 g Gelatine
- 45 0,22 g farbloser Kuppler M-1
- 0,065 g farbiger Kuppler YM-1
- 0,02 g DIR-Kuppler D-3
- 0,2 g TKP

7. Schicht (mittel-grünempfindliche Schicht)

- 0,9 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 4 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,50 µm
- 1 g Gelatine
- 0,16 g farbloser Kuppler M-1
- 55 0,04 g farbiger Kuppler YM-1
- 0,015 g DIR-Kuppler D-4
- 0,14 g TKP

8. Schicht (hoch-grünempfindliche Schicht)

- 60 0,6 g AgNO₃ einer spektral grünsensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,70 µm
- 1,1 g Gelatine
- 0,05 g farbloser Kuppler M-2
- 0,01 g farbiger Kuppler YM-2
- 65 0,02 g DIR-Kuppler D-5
- 0,08 g TKP

9. Schicht (Gelbfilterschicht)

0,09 g Gelbfarbstoff GF-1
 1 g Gelatine
 0,08 g EOP-Fänger SC-2
 0,26 g TKP

5

10. Schicht (niedrig-blauempfindliche Schicht)

0,3 g AgNO₃ einer spektral blausensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,44 µm
 0,5 g AgNO₃ einer spektral blausensibilisierten AgBrI-Emulsion, 6 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,50 µm
 1,9 g Gelatine
 1,1 g farbloser Kuppler Y-1
 0,037 g DIR-Kuppler D-6
 0,6 g TKP

10

15

11. Schicht (hoch-blauempfindliche Schicht)

0,6 g AgNO₃ einer spektral blausensibilisierten AgBrI-Emulsion, 7 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,95 µm
 1,2 g Gelatine
 0,1 g farbloser Kuppler Y-1
 0,006 g DIR-Kuppler D-7
 0,11 g TKP

20

12. Schicht (Mikrat-Schicht)

25

0,1 g AgNO₃ einer Mikrat-AgBrI-Emulsion,
 0,5 mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,06 µm
 1 g Gelatine
 0,004 mg K₂[PdCl₄]
 0,4 g UV-Absorber UV-2
 0,3 g TKP

30

13. Schicht (Schutz- und Härtungsschicht)

35

0,25 g Gelatine
 0,75 g Härtungsmittel H-1

Der Gesamtschichtaufbau hatte nach der Härtung einen Quelfaktor $\leq 3,5$.
 Im Beispiel 3 verwendete Substanzen:

40

45

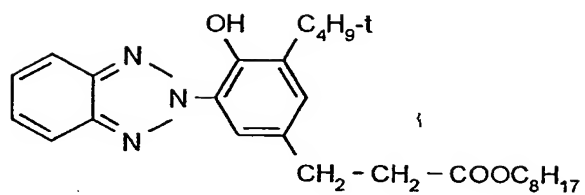
50

55

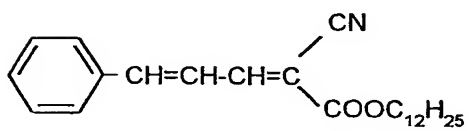
60

65

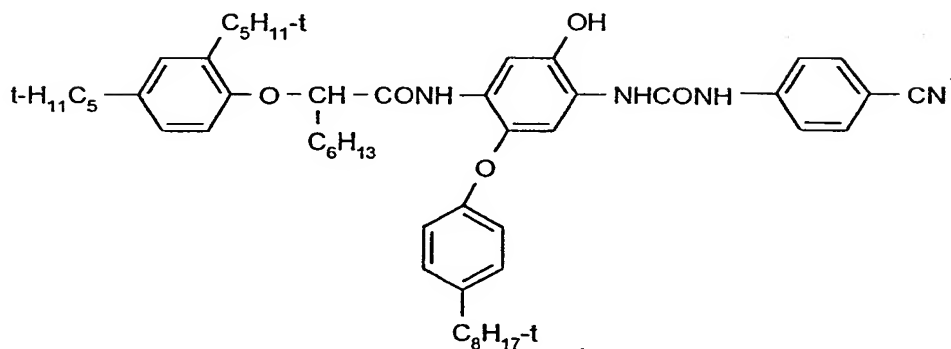
UV-1



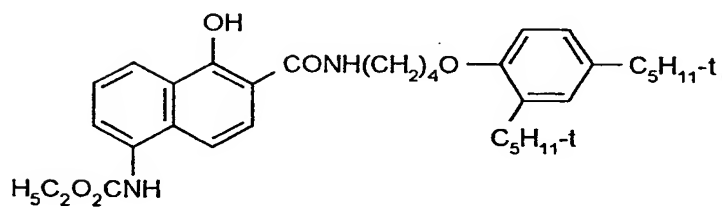
UV-2



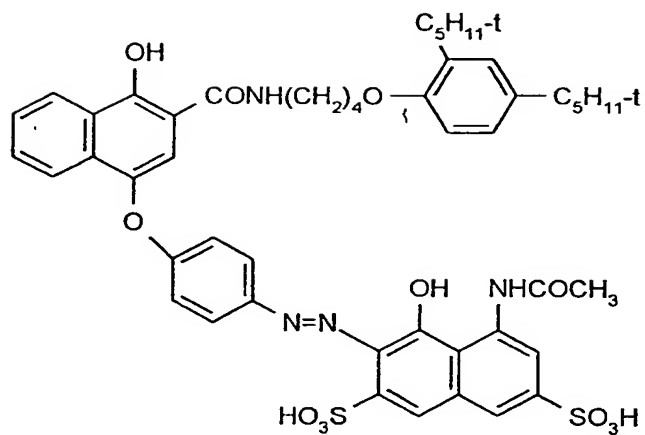
C-1



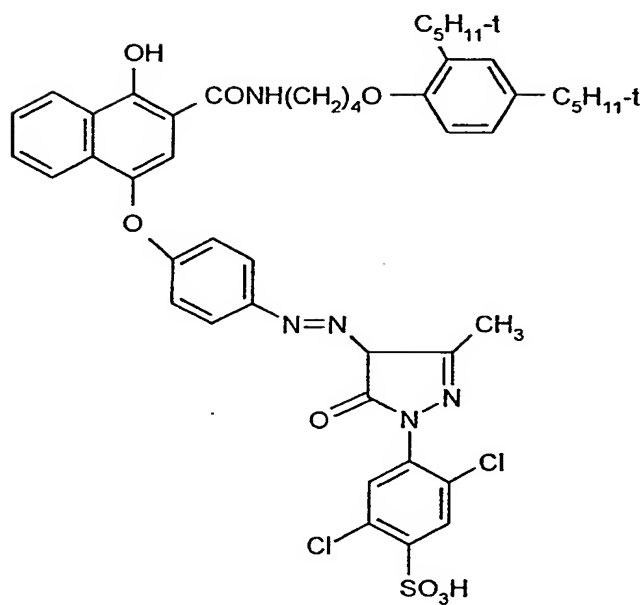
C-2



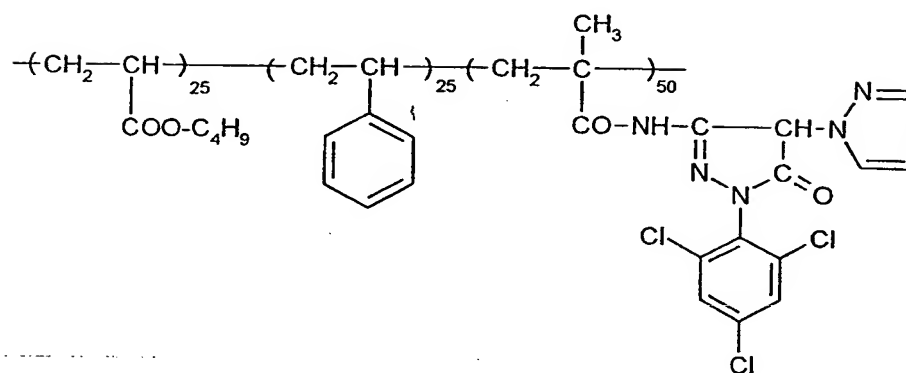
RC-1



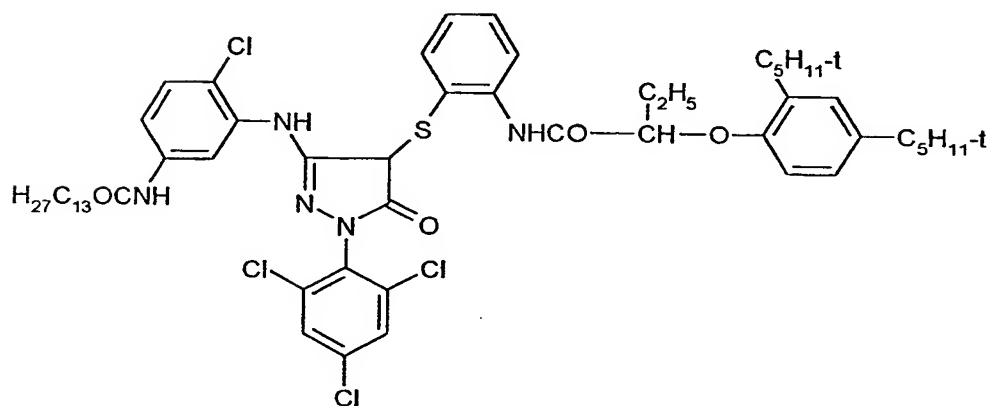
YC-1



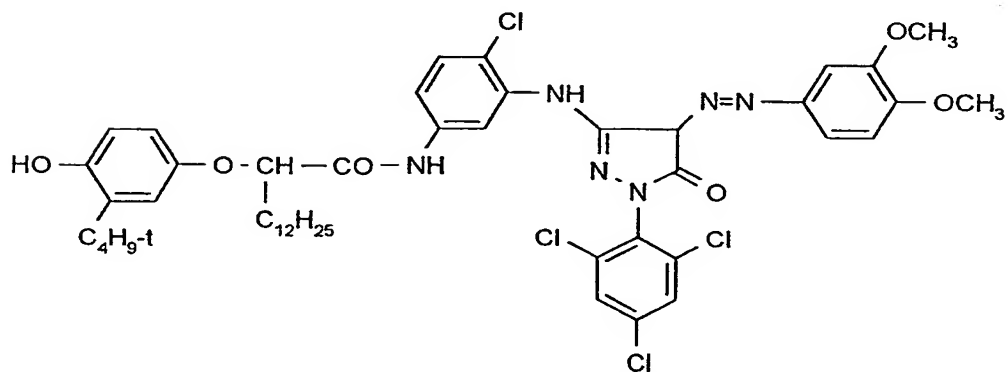
M-1



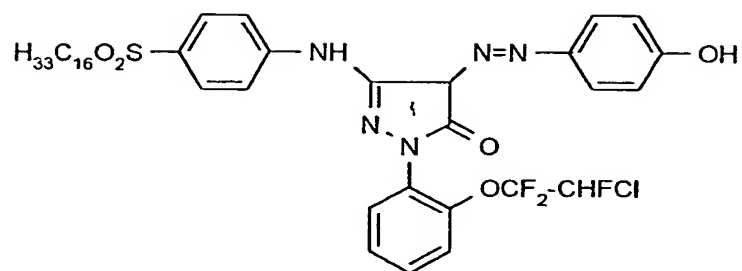
M-2



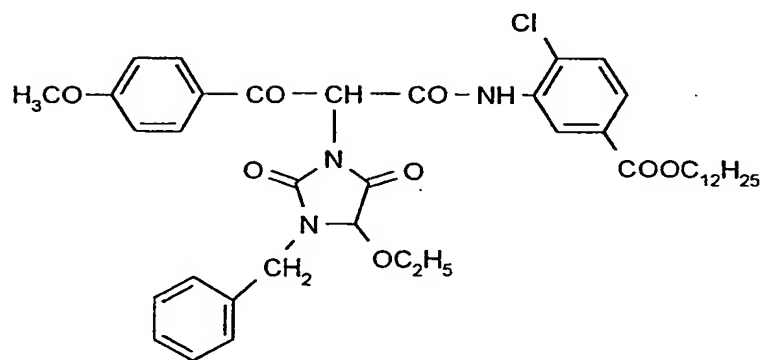
YM-1



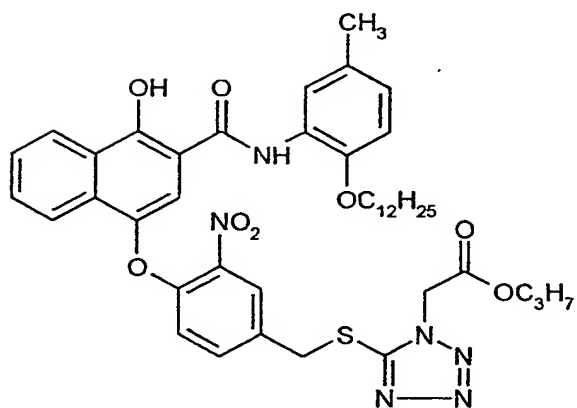
YM-2



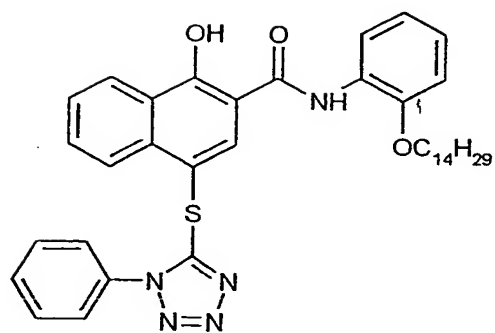
Y-1



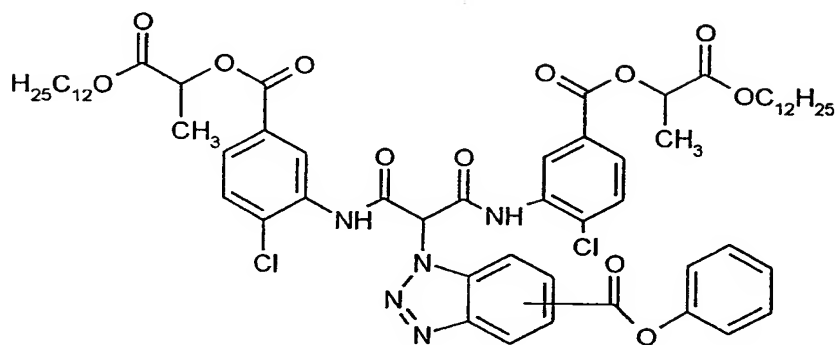
D-1



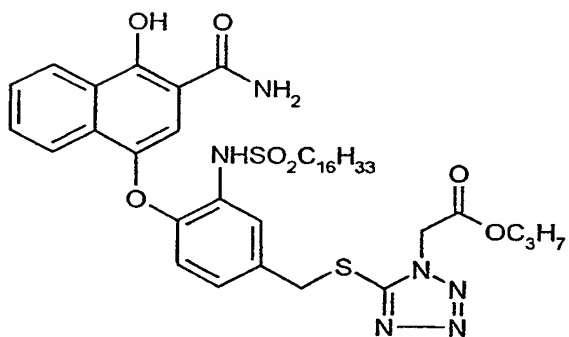
D-2



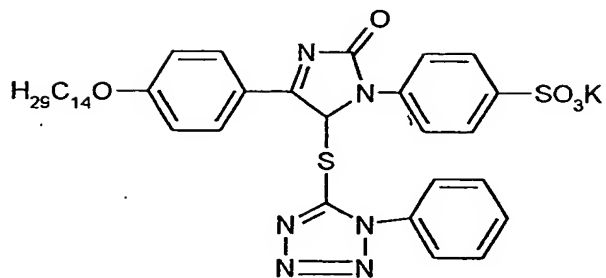
D-3



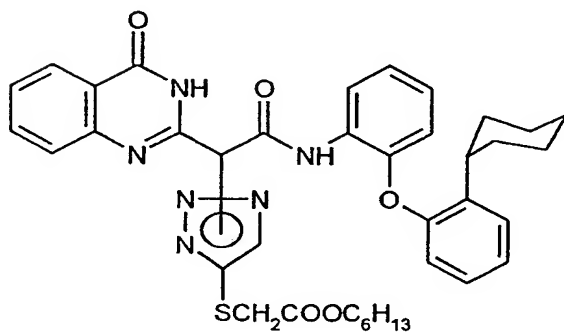
D-4



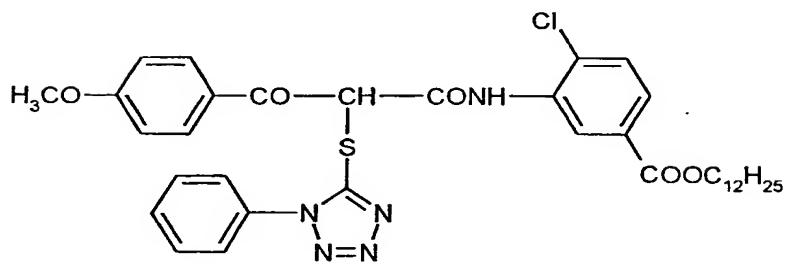
D-5



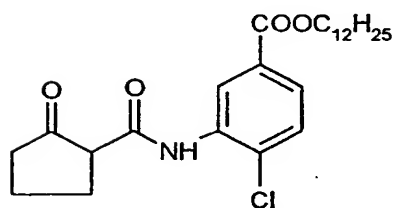
D-6



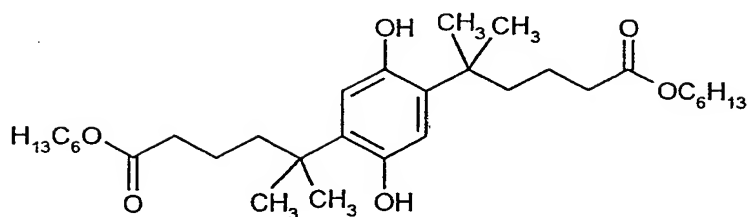
D-7



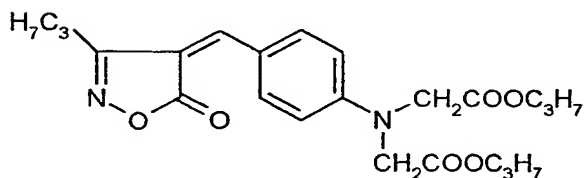
SC-1



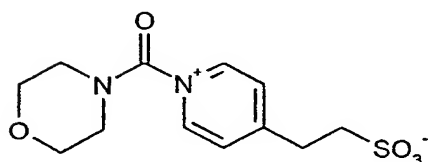
SC-2



GF-1



H-1



Das farbfotografische Material wurde getrocknet, in einem Sensitometer durch einen Stufenkeil bildmäßig belichtet und unter folgenden Bedingungen verarbeitet:

Bad	Temperatur	Zeit	Regenerierquote
Entwickler	37,8°C	195 s	640 ml/m ²
Stoppen	35°C	siehe Tabelle 3	400 ml/m ²
Bleichen	35°C	180 s	400 ml/m ²
Fixieren	35°C	90 s	300 ml/m ²
Stabilisieren	35°C	120 s	2000 ml/m ²

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Farbentwicklerbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Diethylentriaminpentaessigsäure	1 mmol
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 mmol
Kaliumcarbonat	170 mmol
Natriumsulfit	34 mmol
Kaliumiodid	$7,2 \times 10^{-3}$ mmol
Natriumbromid	13 mmol
Hydroxylaminsulfat	14 mmol
CD-4	15
pH-Wert	10,3

Stopppbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml	
Verbindung I-3	300 mmol	
Natriumsulfit	50 mmol	5
Kaliumbromid	5 mmol	
Hydroxyethandiphosphonsäure	20 mmol	
pH-Wert	5	

Bleichbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml	
Diethylentriaminpentaessigsäure	10 mmol	
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,1 mmol	15
Natriumdihydrogenphosphat	30 mmol	
Natriumchlorid	35 mmol	
Wasserstoffperoxid	700 mmol	
pH-Wert	8	20

Fixierbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml	
Ammoniumthiosulfat	500 mmol	25
Ammoniumthiocyanat	500 mmol	
Natriumsulfit	400 mmol	
Natriumhydrogenphosphat	400 mmol	
Ethylendiamintetraessigsäure	2 mmol	
pH-Wert	7,5	30

Stabilisierbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml	35
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 mmol	
Polyoxyethylen-p-nonyl-phenylether	0,05 mmol	
pH-Wert	5	

Nach der Verarbeitung wurde die minimale optische Dichte $D_{\min gb}$ des fotografischen Materials mit einem Densitometer bestimmt.

Als Vergleich dienen eine Wässerung (30°C, pH 7, Regenerierquote: 300 ml/m²) oder das konventionelle Stopppbad aus Beispiel 1 anstelle des erfindungsgemäßen Stoppbades.

Mit dem erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren läßt sich eine erhebliche Verringerung der Verarbeitungszeit bei guter Bleichung und verbesserten D_{\min} -Werten erzielen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Verarbeitungsverfahren	Zeit [s]	$D_{\min gb}$	Vergleich/Erfindung
Wässerung	400	0,092	Vergleich
Wässerung	60	0,106	Vergleich
konventionelles Stopppbad	400	0,092	Vergleich
konventionelles Stopppbad	60	0,104	Vergleich
erfindungsgemäßes Stopppbad	180	0,076	Erfindung
erfindungsgemäßes Stopppbad	120	0,077	Erfindung
erfindungsgemäßes Stopppbad	60	0,079	Erfindung

DE 198 25 181 A 1

Beispiel 4 (Verarbeitung von CN-Film)

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial aus Beispiel 3 wurde getrocknet, in einem Sensitometer durch einen Stufenkeil bildmäßig belichtet und wie in Beispiel 3 beschrieben verarbeitet. Zur Verarbeitung wurde das Farentwicklerbad, Bleichbad, Fixierbad und Stabilisierbad aus Beispiel 3 verwendet. Das Stoppbad hatte die folgende Zusammensetzung:

Stoppbad (Rezept für 1 l)

Wasser	800 ml
Verbindung I-3	350 mmol
Kaliumiodid	1 mmol
Hydroxyethandiphosphonsäure	20 mmol
pH-Wert	4

Als Vergleich dienen eine Wässerung (30°C, pH 7, Regenerierquote: 300 ml/m²) oder das konventionelle Stoppbad aus Beispiel 1 anstelle des erfindungsgemäßen Stoppbades.

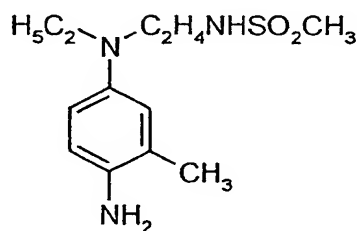
Mit dem erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren läßt sich eine erhebliche Verringerung der Verarbeitungszeit bei guter Bleichung und verbesserten D_{min}-Werten erzielen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

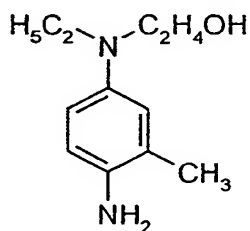
Verarbeitungsverfahren	Zeit [s]	D _{min} gb	Vergleich/Erfindung
Wässerung	400	0,092	Vergleich
Wässerung	60	0,106	Vergleich
konventionelles Stoppbad	400	0,092	Vergleich
konventionelles Stoppbad	60	0,104	Vergleich
erfindungsgemäßes Stoppbad	180	0,075	Erfindung
erfindungsgemäßes Stoppbad	120	0,076	Erfindung
erfindungsgemäßes Stoppbad	60	0,079	Erfindung

In den Beispielen verwendete Verbindungen:

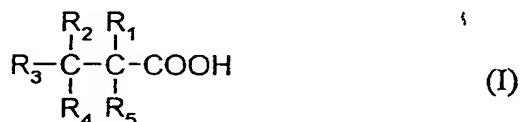
CD 3



CD 4



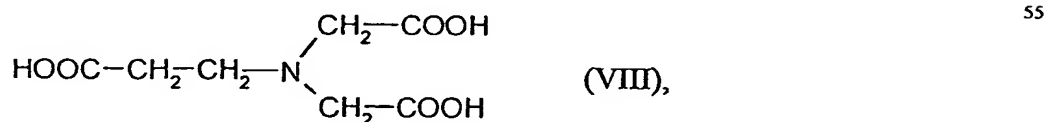
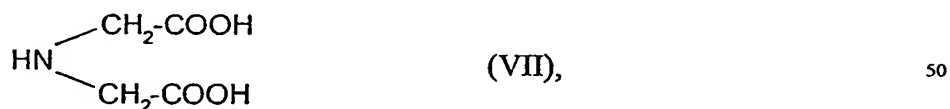
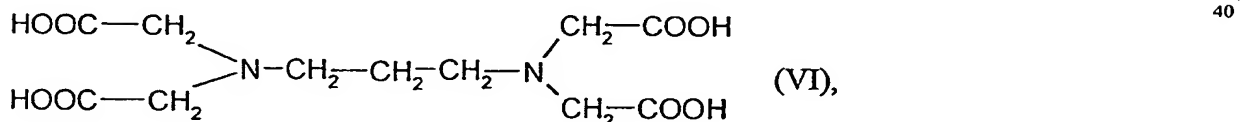
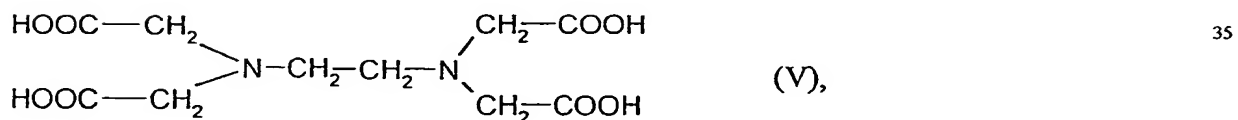
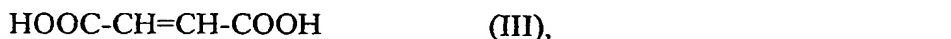
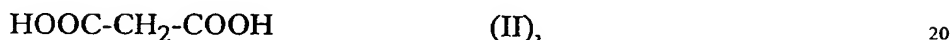
1. Verfahren für die Verarbeitung belichteter fotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wenigstens den Schritten Far Rentwicklung, Stoppen, Bleichen und Fixieren unter Verwendung eines Bleichbades mit Wasserstoffperoxid als Wirkstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Stoppbad als Puffersubstanz mindestens eine Carbonsäure der Formel I bis VIII



worin

R₁ bis R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -OH, -COOM, -SO₃M, -PO(OM)₂, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aminorest oder einen heterocyclischen Rest und

M Wasserstoff oder ein Alkaliatom bedeuten und wobei im Molekül mindestens eine weitere Säuregruppe enthalten ist,



und mindestens eine Substanz, die die Entwicklung unterbricht, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Substanz, die die Entwicklung unterbricht, um ein Sulfit, Bromid, Iodid oder Benzotriazol handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Stoppbades kleiner als 6 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stoppbad die Puffersubstanzen der Formeln I bis VIII in einer Menge von 300 bis 1000 mmol/l enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stoppbad die Substanzen, die die Entwicklung unterbrechen in einer Menge von 0,1 bis 100 mmol/l enthält.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)